

## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION CONCERNANT LA  
TRANSMISSION DE DOCUMENTS

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

United States Patent and Trademark  
Office  
(Box PCT)  
Crystal Plaza 2  
Washington, DC 20231  
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année)  
30 octobre 1998 (30.10.98)

Demande internationale no  
PCT/FR97/01055

Date du dépôt international  
12 juin 1997 (12.06.97)

Déposant  
RHODIA CHIMIE etc

Le Bureau international transmet ci-joint le nombre de copies indiqué ci-après des documents suivants:

\_\_\_\_\_ copie de la traduction en langue anglaise du rapport d'examen préliminaire international (article 36.3)a))

Bureau international de l'OMPI  
34, chemin des Colombettes  
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur: (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé

Christelle Croci

no de téléphone: (41-22) 338.83.38

## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT  
D'UN CHANGEMENT(règle 92bis.1 et  
instruction administrative 422 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

FABRE, Madeleine-France  
Rhodia Chimie  
Direction de la Propriété  
Industrielle  
25, quai Paul Doumer  
F-92408 Courbevoie Cedex  
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 26 mars 1998 (26.03.98)	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 96068	NOTIFICATION IMPORTANTE
Demande internationale no PCT/FR97/01055	Date du dépôt international (jour/mois/année) 12 juin 1997 (12.06.97)

1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne:		
<input checked="" type="checkbox"/> le déposant	<input type="checkbox"/> l'inventeur	<input type="checkbox"/> le mandataire <input type="checkbox"/> le représentant commun
Nom et adresse RHONE-POULENC CHIMIE 25, quai Paul Doumer F-92408 Courbevoie Cedex FRANCE	Nationalité (nom de l'Etat) FR	Domicile (nom de l'Etat) FR
	no de téléphone	
	no de télécopieur	
	no de téléimprimeur	
2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:		
<input type="checkbox"/> la personne	<input checked="" type="checkbox"/> le nom	<input type="checkbox"/> l'adresse <input type="checkbox"/> la nationalité <input type="checkbox"/> le domicile
Nom et adresse RHODIA CHIMIE 25, quai Paul Doumer F-92408 Courbevoie Cedex FRANCE	Nationalité (nom de l'Etat) FR	Domicile (nom de l'Etat) FR
	no de téléphone	
	no de télécopieur	
	no de téléimprimeur	
3. Observations complémentaires, le cas échéant: <b>L'adresse du mandataire a été modifiée conformément au changement de nom du déposant (voir ci-dessus).</b>		
4. Une copie de cette notification a été envoyée:		
<input checked="" type="checkbox"/> à l'office récepteur	<input type="checkbox"/> aux offices désignés concernés	
<input type="checkbox"/> à l'administration chargée de la recherche internationale	<input checked="" type="checkbox"/> aux offices élus concernés	
<input checked="" type="checkbox"/> à l'administration chargée de l'examen préliminaire international	<input type="checkbox"/> autre destinataire:	

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse	Fonctionnaire autorisé:  Aino Metcalfe
no de télécopieur (41-22) 740.14.35	no de téléphone (41-22) 338.83.38

## TRAITE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

## NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

United States Patent and Trademark  
Office  
(Box PCT)  
Crystal Plaza 2  
Washington, DC 20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

en sa qualité d'office élu

<b>Date d'expédition</b> (jour/mois/année) 19 janvier 1998 (19.01.98)	
<b>Demande internationale no</b> PCT/FR97/01055	<b>Référence du dossier du déposant ou du mandataire</b> R 96068
<b>Date du dépôt international</b> (jour/mois/année) 12 juin 1997 (12.06.97)	<b>Date de priorité</b> (jour/mois/année) 12 juin 1996 (12.06.96)
<b>Déposant</b> BREUNIG, Stefan etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:



dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

23 décembre 1997 (23.12.97)



dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection



a été faite



n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI  
34, chemin des Colombettes  
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur: (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé

Ann Bardini

no de téléphone: (41-22) 338.83.38



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : C08G 77/38	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/47677 (43) Date de publication internationale: 18 décembre 1997 (18.12.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/01055 (22) Date de dépôt international: 12 juin 1997 (12.06.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/07272          12 juin 1996 (12.06.96)          FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BREUNIG, Stefan [DE/FR]; Les Hauts de Vienne, F-38200 Vienne (FR). MIGNANI, Gérard [FR/FR]; 2, avenue des Frères Lumière, F-69008 Lyon (FR). (74) Mandataire: FABRE, Madeleine-France; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).	(81) Etats désignés: AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.          Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>	
(54) Title: METHOD FOR PREPARING SILICONE OILS BY HYDROSILYLATION WITH POLYORGANOHYDROGENOSILOXANES AND UNITS CONTAINING AT LEAST ONE HYDROCARBON RING INCLUDING AN OXYGEN ATOM, IN THE PRESENCE OF A HETEROGENEOUS CATALYTIC COMPOSITION (54) Titre: PROCÉDE DE PREPARATION D'HUILES SILICONES PAR HYDROSILYLATION AVEC DES POLYORGANOHYDROGENOSILOXANES ET DES MOTIFS CONTENANT AU MOINS UN CYCLE HYDROCARBONE DANS LEQUEL EST INCLUS UN ATOME D'OXYGENE EN PRESENCE D'UNE COMPOSITION CATALYTIQUE HETEROGENE		
(57) Abstract <p>A method for preparing low-colour, low-turbidity silicone oils by the hydrosilylation of polyorganohydrogenosiloxanes with different or identical synthons containing at least one hydrocarbon ring including an oxygen atom, said reaction being carried out in the presence of a heterogeneous catalytic composition including a metal selected from the group which consists of cobalt, rhodium, ruthenium, platinum and nickel, and deposited on an inert substrate.</p>		
(57) Abrégé <p>L'invention a pour objet un procédé de préparation d'huiles silicones de faible coloration et de faible turbidité par hydrosilylation de polyorganohydrogénosiloxanes avec des synthons différents ou identiques contenant au moins un cycle hydrocarboné dans lequel est inclus un atome d'oxygène, ladite réaction étant effectuée en présence d'une composition catalytique hétérogène comprenant un métal choisi parmi le groupe constitué de cobalt, rhodium, ruthénium, platine et nickel déposé sur un support inerte.</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovenie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BS	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroon	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LJ	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**PROCEDE DE PREPARATION D'HUILES SILICONES PAR HYDROSILYLATION  
AVEC DES POLYORGANOHYDROGENOSILOXANES ET DES MOTIFS CONTENANT  
AU MOINS UN CYCLE HYDROCARBONE DANS LEQUEL EST INCLUS UN ATOME  
D'OXYGENE EN PRESENCE D'UNE COMPOSITION CATALYTIQUE HETEROGENE**

5

La présente invention concerne un nouveau procédé de préparation d'huiles  
silicones fonctionnalisées contenant au moins un cycle hydrocarboné dans lequel est  
inclus un atome d'oxygène. En particulier, la présente invention a pour objet un procédé  
10 d'hydrosilylation entre des polyorganohydrogénosiloxanes et des motifs insaturés  
contenant au moins un cycle hydrocarboné dans lequel est inclus un atome d'oxygène.

Les réactions entre des polyorganohydrogénosiloxanes et des oléfines ou des  
hydrocarbures acétyléniques sont très connues. Les polyorganohydrogénosiloxanes  
sont, par exemples de formules :

- 15
- $\text{Me}_3\text{SiO}-(\text{MeHSiO})_n-(\text{Me}_2\text{SiO})_m-\text{SiMe}_3$  dans laquelle  $n$  et  $m$  sont des  
nombres entiers ou fractionnaires tel que  $1 \leq n \leq 1000$  et  $0 < m \leq 1000$ ;
  - $\text{Me}_2\text{HSiO}-(\text{MeHSiO})_o-(\text{Me}_2\text{SiO})_p-\text{SiHMe}_2$  dans laquelle  $o$  et  $p$  sont des  
nombres entiers ou fractionnaires tel que  $0 < o \leq 1000$  et  $0 < p \leq 1000$ .

20 De nombreux synthons peuvent fonctionnaliser les polyorganohydrogéo-  
siloxanes; par exemple, on utilise comme synthons des alcènes, des styrènes, des  
allyl alcools, des allyloxyethers ou des allyl amines.

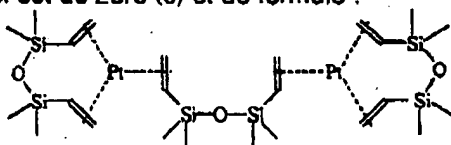
Ces réactions sont très couramment utilisées pour la synthèse d'huiles silicones  
fonctionnalisées et les huiles obtenues ont des applications dans des domaines très  
divers tels que l'anti adhérence, la lubrification.

25 En particulier, on peut préparer des huiles fonctionnalisées avec des synthons de  
1,2-époxy-4-vinyl-cyclohexane. A titre d'application, ces huiles silicones fonctionnalisées  
sont ensuite réticulées thermiquement en présence d'un catalyseur acide tel que l'acide  
chlorhydrique ou l'acide sulfurique, ou photochimiquement en présence, par exemple,  
de photoamorceur cationique pour la préparation de films anti-adhérents pour papier  
30 et/ou plastiques.

Un nombre très important de compositions catalytiques est utilisé dans les  
réactions d'hydrosilylation. Les compositions catalytiques les plus connues contiennent  
des métaux tels que le platine, le rhodium, le cobalt ou le palladium. Des exemples  
spécifiques de telles compositions catalytiques sont les halogénures de platine et les  
35 halogénures de rhodium, par exemple  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{PtCl}_2$ ,  $(\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O})$  les complexes de

platine avec des siloxanes ayant des groupes insaturés, les complexes de platine avec des oléfines et complexes cationiques de platine avec des nitriles comme ligands.

- Généralement, les compositions catalytiques utilisées dans la réaction d'hydrosilylation sont des compositions catalytiques homogènes, i.e., lesdites compositions sont dissoutes dans le milieu réactionnel. L'une des plus employées est la composition catalytique de Karstedt décrite notamment dans le brevet US 3,775,452; cette composition de Karstedt est constituée de complexes de platine dont le degré d'oxydation formel et réel est de zéro (0) et de formule :



- Toutefois, lors de la réaction d'hydrosilylation selon les procédés de l'art antérieur, on observe à différents degrés des réactions d'isomérisation au sein des synthons insaturés, ce qui nécessite de travailler en excès molaire de synthon par rapport au polyorganohydrogénosiloxane dans le milieu réactionnel. Cet excès en proportion de synthon entraîne un coût supplémentaire pour la mise en oeuvre industrielle du procédé. Il serait donc souhaitable de réduire la proportion nécessaire de synthon, ce qui se traduirait par une économie non négligeable au niveau du procédé.

- En outre, les procédés d'hydrosilylation de l'art antérieur ne sont pas ou peu adaptés pour les réactions d'hydrosilylation entre des polyorganohydrogénosiloxanes et des synthons contenant un cycle dans lequel est inclus un atome d'oxygène (époxyde, etc.). Ce dernier, lors de l'étape de dévolatilisation a tendance à s'ouvrir et à provoquer des réactions de polymérisation et de réticulation (formation de gomme et/ou de résine) non contrôlées des huiles fonctionnalisées, lesquelles sont initiées par la présence de trace des compositions catalytiques habituelles telles que les compositions catalytiques homogènes qui catalysent aussi la polymérisation de cycles incluant un atome d'oxygène.

- D'autre part, les huiles silicones fonctionnalisées obtenues à partir de procédés utilisant la catalyse homogène sont généralement colorées, de l'ordre de 120 à 300 hazen; ce qui limite de ce fait leurs domaines envisageables d'utilisation, notamment dans le domaine de films transparents et anti-adhérents pour papier ou pour films transparents (par exemple de type polyester). Cette coloration est généralement due à la présence dans les huiles fonctionnalisées d'agrégats métalliques ou de colloïdes de taille manométrique, dérivés des compositions catalytiques homogènes utilisées dans les procédés d'hydrosilylation de l'art antérieur. Dans ces cas, les huiles silicones fonctionnalisées nécessitent des étapes supplémentaires de filtration et

purification pour pouvoir être utilisable après réticulation dans le domaine des films transparents; ces étapes complémentaires rendent la mise en oeuvre industrielle onéreuse et donc peu viable économiquement.

5 La Demanderesse a mis au point un nouveau procédé de préparation des huiles silicones fonctionnalisées par hydrosilylation qui permet de réduire de façon significative les réactions d'isomérisation au sein du synthon insaturé et de plus, de réduire très sensiblement l'ouverture de cycle incluant un atome d'oxygène présent sur le synthon insaturé lors de l'étape de dévolatilisation.

10 Le procédé mis en oeuvre permet d'obtenir des huiles silicones fonctionnalisées transparentes et translucides; ce qui permet d'utiliser les huiles silicones selon l'invention dans des applications exigeant cette qualité, sans nécessiter d'étapes complémentaires de filtration ou de purification.

15 En particulier, les huiles silicones obtenues à partir du procédé de l'invention sont utilisables après réticulation dans le domaine des encres, le domaine des vernis ainsi que dans le domaine des revêtements, notamment des films, transparents et/ou anti-adhérents par applications sur des supports de natures très variées; par exemple, papiers, verres, plastiques et/ou métaux.

En outre, les huiles préparées sont stables au stockage.

20 De plus, les huiles obtenues selon l'invention sont dénuées de toxicité; en effet, du fait de l'emploi de composition catalytique hétérogène, on ne retrouve quasiment pas de métaux dans lesdites huiles.

25 Selon le procédé d'hydrosilylation de la présente invention, le polyorganohydrogénosiloxane est mis à réagir avec des synthons différents ou identiques contenant un cycle hydrocarboné dans lequel est inclus au moins un atome d'oxygène. Cette réaction est effectuée en présence d'une composition catalytique hétérogène comprenant un métal choisi parmi le groupe constitué de cobalt, rhodium, ruthénium, platine, palladium et nickel déposé sur un support inerte. De préférence, le métal de la composition catalytique est le platine.

30 La quantité de métal contenu dans la composition catalytique hétérogène est comprise entre 0,005% et 5% par rapport au poids du support inerte. Cette quantité de métal est également comprise entre 1 et 1000 ppm par rapport au poids du polyorganohydrogénosiloxane.

Par définition, on entend par composition catalytique hétérogène, une composition catalytique pouvant être solide ou liquide qui est non dissoute dans le milieu réactionnel,

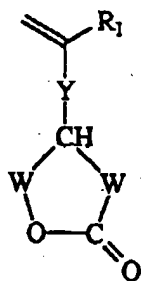


i.e. le milieu réactionnel comporte au moins deux phases dont une est formée par la composition catalytique.

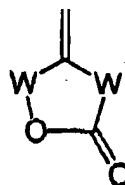
Le métal est déposé sur des supports inertes variés tels que le noir de carbone, le charbon, l'alumine, la silice traitée ou non-traitée, le sulfate de baryum ou encore des  
5   silicones réticulées. Avantageusement, la taille granulométrique des supports catalytiques est supérieure à 10  $\mu\text{m}$  afin d'avoir une bonne filtrabilité ne nécessitant pas d'adjuvants de filtration. Ainsi, cette granulométrie est telle que l'on peut réduire considérablement le temps de filtration.

Les synthons contiennent au moins un cycle hydrocarboné dans lequel est inclus  
10   un atome d'oxygène et ont pour formule :

• (I)



(I) et/ou

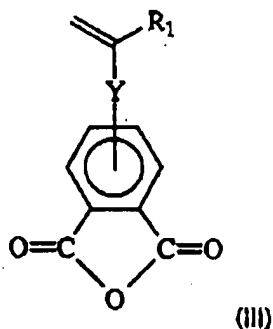


(II)

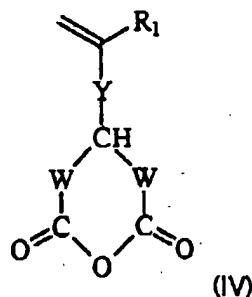
dans lesquelles :

- les symboles W sont identiques ou différents et correspondent à un radical hydrocarboné divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un des symboles W pouvant être une valence libre;
- le symbole Y correspond à une valence libre ou un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone et pouvant contenir un hétéroatome, de préférence un atome d'oxygène;
- le symbole R<sub>1</sub> correspond à un atome d'hydrogène ou radical hydrocarboné monovalent choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone, et de préférence, un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;

▪ (2)



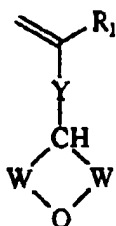
et/ou



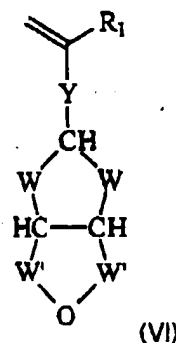
dans lesquelles :

- les symboles W sont identiques ou différents et correspondent à un radical hydrocarboné divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un des symboles W pouvant être une valence libre;
- le symbole Y correspond à une valence libre ou un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone et pouvant contenir un hétéroatome, de préférence un atome d'oxygène;
- le symbole R<sub>1</sub> correspond à un atome d'hydrogène ou radical hydrocarboné monovalent choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone, et de préférence, un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;

▪ (3)



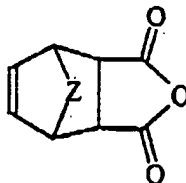
et/ou



dans lesquelles :

- les symboles W sont identiques ou différents et correspondent à un radical hydrocarboné divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone et pouvant contenir au moins une fonction hydroxyle; un des symboles W pouvant être une valence libre

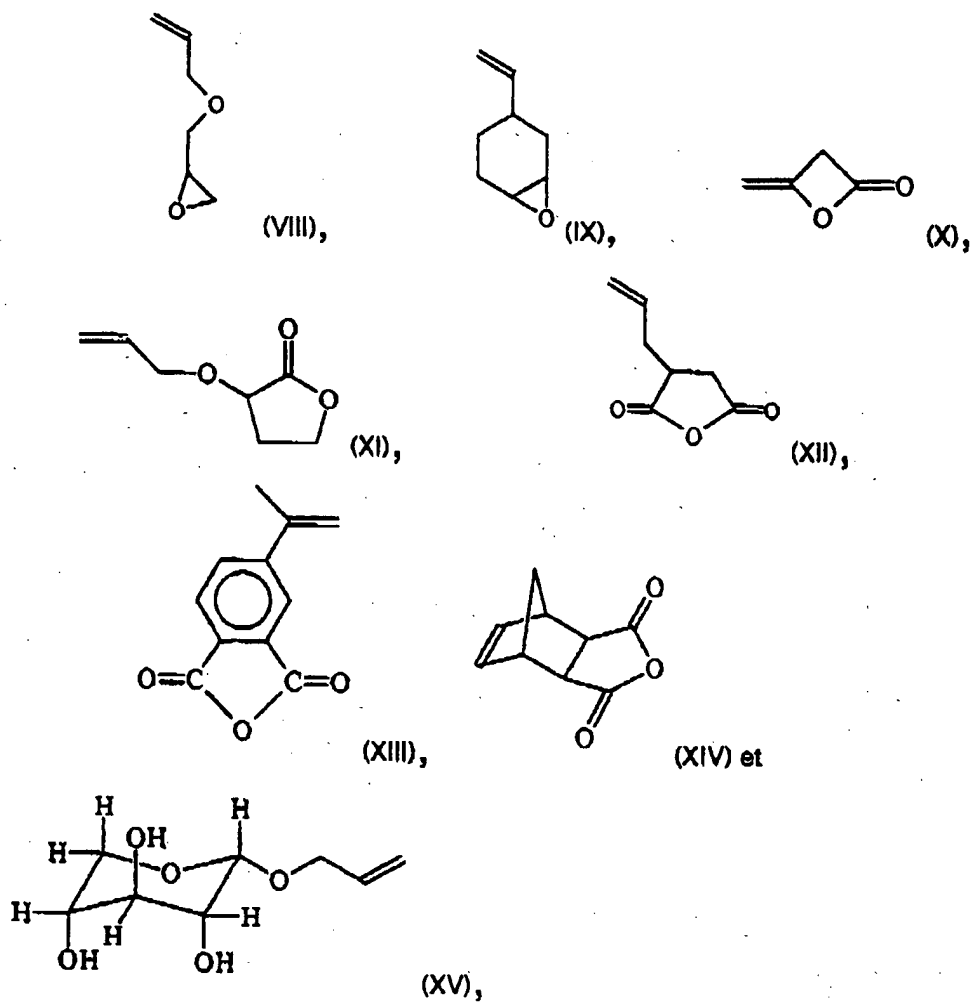
- pour (V) et les deux symboles W peuvent être simultanément une valence libre pour (VI);
- les symboles W sont identiques ou différents et correspondent à un radical hydrocarboné divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone; au moins un des symboles W pouvant être une valence libre;
  - le symbole Y correspond à une valence libre ou un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone et pouvant contenir un hétéroatome, de préférence un atome d'oxygène;
  - le symbole R<sub>1</sub> correspond à un atome d'hydrogène ou radical hydrocarboné monovalent choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone, et de préférence, un atome d'hydrogène ou un radical méthyle; et
- (4)



VII)

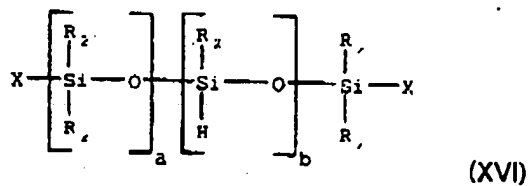
- dans laquelle :
- les symboles W sont identiques ou différents et correspondent à une valence libre et un radical hydrocarboné divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 2 atomes de carbone;
  - le symbole Z correspond à un radical divalent choisi parmi un atome de carbone ou un hétéroatome.

De préférence, le cycle hydrocarboné dans lequel est inclus l'atome d'hydrogène comporte au plus 8 atomes dans ledit cycle. De plus, on obtient les meilleurs résultats en accord avec le procédé d'hydrosilylation de l'invention avec des synthons ne contenant qu'un cycle hydrocarboné dans lequel est inclus un atome d'oxygène. En particulier, les synthons utilisés et donnant de bons résultats (voir exemples ci-dessous) ont pour formule :

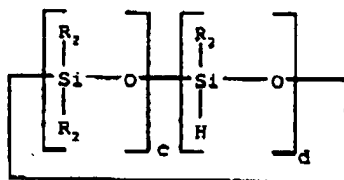


- 5 En général, les synthons réagissant avec le polyorganohydrogénosiloxane sont des synthons identiques. Le rapport molaire du polyorganohydrogénosiloxane/ synthons est compris entre 0,01 et 100, de préférence entre 0,1 et 10.

- 10 Les polyorganohydrogénosiloxanes utilisés dans les procédés selon l'invention sont de nature très diverse. Ces polyorganohydrogénosiloxanes peuvent être linéaires ou cycliques et ont pour formules moyennes :



et/ou



(XVII)

dans lesquelles :

- les symboles  $R_2$  sont identiques ou différents et correspondent à un radical hydrocarboné monovalent choisi parmi le radical phényle et les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 1 à 3 atomes de carbone;
- les symboles  $X$  sont identiques ou différents et correspondent à un radical monovalent choisi parmi  $R_2$ , un atome d'hydrogène, un radical méthoxy, et un radical éthoxy;
- $a$  et  $b$  sont des nombres entiers ou fractionnaires, tels que :
  - $0 < a \leq 200$ , de préférence  $0 < a \leq 99$
  - $0 \leq b \leq 200$ , de préférence  $1 < b \leq 100$ , et au moins un des deux  $X$  correspondant au radical hydrogène si  $b = 0$ ;
  - $5 < a+b \leq 200$ , de préférence  $10 < a+b \leq 100$
- $c$  et  $d$  sont des nombres entiers ou fractionnaires, tels que
  - $0 < c < 5$ , de préférence  $0 < c < 3$
  - $1 < d < 10$ , de préférence  $1 < d < 5$ ,
  - $3 < a+b < 10$ , de préférence  $3 < a+b < 5$

Dans le cadre de l'invention, différents types de compositions catalytiques hétérogènes sont utilisables.

A titre d'exemples non limitatifs, on peut utiliser du platine sur noir de carbone ou charbon tel que la composition catalytique contenant 2,5% de platine en poids déposé sur le support CECA 2S développé par la société CECA, la composition catalytique SCAT 20 (1% de Pt) de la société Engelhard ou la composition catalytique 88 231 (1% Pt) de la société Heraeus. Dans ce cas, le platine peut être déposé sur ce type de support par dépôt d'acide chloroplatinique suivi d'une neutralisation et d'une réduction. De même, l'utilisation de platine sur alumine de préférence de type  $\alpha$  tel que la composition catalytique CAL 101 (0,3% de Pt, support SCS9 constitué de  $\alpha$ -alumina) commercialisée par la société Procatalyse ou la composition catalytique 88 823 de la société Heraeus (0,5% de Pt sur  $\alpha$ -alumina) donne de bons résultats.

Le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre selon diverses variantes. Notamment, il est possible d'utiliser une première mise en oeuvre dans laquelle l'ensemble des réactifs et de la composition catalytique sont mélangés dans le milieu

réactionnel (typ "batch"). A titre de seconde mise en oeuvre du procédé selon l'invention, celui-ci peut être en continu avec un lit fixe de composition catalytique hétérogène sur lequel passent le polyorganohydrogénosiloxane à fonctionnaliser et le synthon. Ce type de mise en oeuvre est avantageux dans le cas où la taille des grains du support inerte de la composition catalytique est supérieure à 100 µm.

Dans le cadre de ses essais expérimentaux, la Demanderesse a mis au point un procédé avantageux en accord avec la première mise en oeuvre. Ce procédé d'hydrosilylation entre un polyorganohydrogénosiloxane et un synthon insaturé comporte les étapes suivantes :

- 10 (a) une quantité de 5 à 5000 ppm, de préférence de 10 à 100 ppm, de composition catalytique hétérogène par rapport à la masse totale des réactifs est introduite sous gaz inerte dans le milieu réactionnel;
- (b) le synthon est introduit dans le milieu réactionnel;
- (c) ledit milieu est chauffé à une température comprise entre 25°C et 200°C, et  
15 de préférence entre 50°C et 160°C;
- (d) le polyorganohydrogénosiloxane est ensuite introduit sur une durée comprise 0 et 24 heures, de préférence entre 2,5 et 5 heures; le rapport molaire synthon/silicone étant compris entre 1 et 1,10.
- (e) la masse réactionnelle est ensuite filtrée afin de séparer la composition  
20 catalytique hétérogène et l'huile silicone fonctionnalisée, et;
- (f) l'huile silicone fonctionnalisée est finalement dévolatilisée.

Ce procédé avantageux peut être effectué en masse, ce qui signifie que la réaction entre le polyorganohydrogénosiloxane et le synthon s'effectue en l'absence de solvant. Toutefois, de nombreux solvants tels que le toluène, le xylène,  
25 l'octaméthyltétrasiloxane, le cyclohexane ou l'hexane peuvent être utilisés.

D'autre part, la quantité molaire de synthon versée lors de l'étape (b) est inférieure à celle qui est utilisée pour un procédé classique de l'art antérieur. Avantageusement, le rapport molaire synthon/polyorganohydrogénosiloxane est compris entre 1 et 1,05 et ceci sans nuire à la qualité des huiles fonctionnalisées obtenues et au rendement de la  
30 réaction.

L'étape (e) de filtration permet, le cas échéant d'éliminer toute trace restante de turbidité de l'huile silicone fonctionnalisée obtenue. D'autre part, la composition catalytique hétérogène peut être récupérée puis réutilisée de nouveau, sans nécessiter

de régénération, avec ou sans lavage, et sans que l'on note de baisse d'activité sensible de ses performances.

5 Les huiles silicones fonctionnalisées obtenues en accord avec l'invention, et notamment selon le procédé avantageux mis au point, sont très stables et ne subissent pas de modifications lors de l'étape de dévolatilisation. Leurs viscosités sont très sensiblement moins élevées par rapport à celles des huiles obtenues à partir des mêmes réactifs et selon les procédés de l'art antérieur, notamment ceux utilisant des catalyseurs homogènes.

10 Par exemple, la viscosité des huiles de formule (XVIII) fonctionnalisée avec du 1,2-époxy-4-vinyl-cyclohexane, obtenues en accord avec notre procédé, est de l'ordre de 200 à 290 mPa.s; ce qui traduit l'absence d'ouverture des cycles contenant un atome d'oxygène et donc l'absence de réactions de polymérisation, y compris pendant la dévolatilisation, due à l'ouverture de ces cycles.

15 En outre, la viscosité des huiles obtenues est stable au stockage sur une période de temps très élevée; ce qui signifie qu'aucune réaction parasite n'a lieu au sein des dites huiles (pas de formation de gomme et/ou de résine dans le temps).

20 De plus, les huiles préparées en accord avec les procédés selon l'invention sont quasi transparentes, de coloration nulle et de turbidité nulle. Cette absence de coloration est notamment observée avec les compositions catalytiques avec un support inerte constitué de noir de carbone. Dans le cadre de notre invention, on entend par coloration nulle une coloration inférieure à 90 Hazen et de préférence inférieure à 40 Hazen. Une coloration comprise entre 40 et 90 Hazen est observée uniquement dans le cas où les synthons sont eux même colorés au départ avant l'hydrosilylation; celle-ci n'est en aucun cas due à la mise en oeuvre du procédé de l'invention. Si les synthons sont incolores avant réaction, les huiles préparées ont une coloration inférieure à 40 Hazen. En ce qui concerne la turbidité, les huiles sont non turbides lorsque leur turbidité est inférieure à 1 NTU et/ou ne présentent plus que des traces minimales de turbidité.

30 Ces huiles ont également une teneur très faible en métal issu de la composition catalytique; ce qui limite très fortement les réactions indésirables que pourraient provoquer le métal si sa teneur était plus importante. Par exemple, dans le cas d'huiles obtenues selon l'invention en présence d'une composition catalytique contenant notamment du platine, il est possible de mélanger lesdites huiles avec d'autres molécules contenant des fonctions  $\equiv\text{SiH}$  et des molécules contenant des liaisons insaturées sans risquer de nouvelle réaction d'hydrosilylation entre ces molécules.

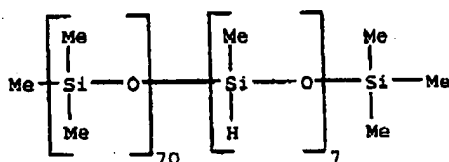
Le taux d'époxy dosé des huiles obtenues selon l'invention est très élevé et le rapport taux d'époxy dosé/ taux d'époxy théorique est compris entre 0,95 et 1, ce taux d'époxy théorique correspondant au taux de  $\equiv\text{SiH}$  dosé sur le polyorganohydrogénosiloxane avant réaction.

- 5 Les huiles silicones selon l'invention du fait de leurs propriétés sont donc employées comme additif (par exemple, à titre de diluant) ou comme composant principal (par exemple, à titre de résine) pour la préparation de compositions réticulables mise en oeuvre pour préparer des encres, des vernis et/ou des revêtements transparents et incolores. En général, ces compositions réticulables comprennent un
- 10 photoamorceur, une résine organique et/ou silicone à fonctionnalité époxy et/ou acrylate; en outre, ces compositions peuvent comprendre un diluant et/ou un solvant. Ces compositions sont réticulables selon les cas, par exemple sous rayonnement U.V et/ou sous faisceau d'électrons.

## 15 EXEMPLES

Les exemples ci-dessous illustrent la préparation d'huiles silicones fonctionnalisées obtenues selon le procédé de la présente invention.

- 20 Les exemples 1 à 9 concernent la synthèse d'huiles silicones fonctionnalisées par des synthons de 1,2-époxyde-4-vinyl-cyclohexane avec un polyorganohydrogénosiloxane dont le nombre de milliéquivalents en fonction  $\equiv\text{SiH}$  est de 128 pour 100 g de polyorganohydrogénosiloxane et de formule moyenne (XVIII) :

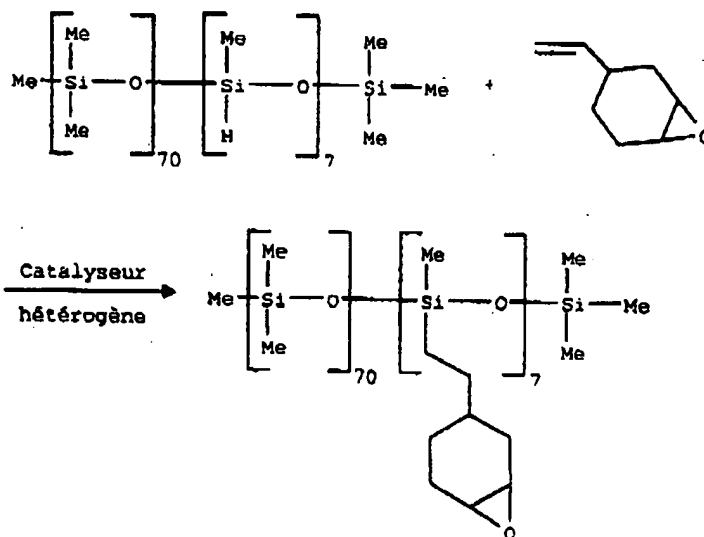


- 25 Les exemples 11 à 14 concernent la synthèse d'huiles silicones fonctionnalisées par des synthons de 1,2-époxyde-4-vinyl-cyclohexane avec un polyorganohydrogénosiloxane de formule moyenne (XVI) dont les valeurs pour X, a et b sont précisées dans chaque exemple.

Les exemples 1 à 3 concernent des préparations selon l'art antérieur et les exemples 4 à 14 concernent des préparations en accord avec l'objet de notre invention.



Le schéma réactionnel est le suivant :



Le dosage des  $\equiv\text{SiH}$  présents sur les huiles fonctionnalisées obtenues est mesuré par gazométrie. On mesure la quantité de  $\text{H}_2$  dégagé lors de la réaction entre l'huile silicone fonctionnalisée obtenue et le 1-butanol en présence d'hydroxyde de potassium comme catalyseur (2g de KOH dans 50 ml de 1-butanol).

La coloration des huiles fonctionnalisées obtenues est mesurée à l'aide d'un appareil "liquid-tester LTM1" de Dr. Lange utilisant deux rayons pour la mesure en transmission.

La turbidité des huiles fonctionnalisées obtenues est mesurée à l'aide d'un turbidimètre de Hack par dispersion de lumière (mesure par ratio).

La teneur en platine des huiles fonctionnalisées obtenues est mesurée par ICP-MS.

La viscosité des huiles fonctionnalisées obtenues est mesurée à l'aide d'un appareil Brookfield selon la méthode dynamique (par cisaillement).

Le dosage des époxy sur les huiles fonctionnalisées obtenues est mesuré à l'aide d'un appareil potentiométrique type 716 DMS Titrino de Metrohm selon la méthode de I.M. Kolthoff et P.J. Elving ("Treatise on Analytical Chemistry", part II, vol.14, p. 288).

#### Exemple 1 :

Dans un tricot de 100 ml, équipé d'un agitateur vertical, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un septum, 6,07  $\mu\text{l}$  de composition catalytique homogène de Karstedt

à 11,6% de Pt (11,6 ppm de Pt dans le milieu) et 8,68 g (69,89 mmol, 5% d'excès) de 1,2-époxy-4-vinyl-cyclohexane ont été introduits sous argon.

Ce mélange est chauffé à 90°C. Puis, on coule sur une durée de 1 heure, 52 g (66,56 mmol) de polyorganohydrogénosiloxane de formule (XVIII).

5 En fin de coulée le taux de transformation en SiH est de 99,7%.

On récupère une huile fonctionnalisée après dévolatilisation à 90°C pendant 2 heures ayant une viscosité de 930 mPa.s.

La coloration de l'huile est de 240 hazen et la teneur en platine est de 11,6 ppm.

Le rapport taux d'époxy dosé/taux d'époxy théorique est de 0,91.

10

### Exemple 2 :

Dans un tricot de 100 ml, équipé d'un agitateur vertical, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un septum, 6,07 µl de composition catalytique homogène de Karstedt à 11,6% de Pt (11,6 ppm de Pt dans le milieu) et 8,68 g (69,89 mmol, 5% d'excès) de 1,2-époxy-4-vinyl-cyclohexane ont été introduits sous argon.

15

Le mélange est chauffé à 90°C. Puis, on coule sur une durée de 1 heure, 52 g (66,56 mmol) de polyorganohydrogénosiloxane de formule (XVIII).

En fin de coulée le taux de transformation en SiH est de 99,7%.

On continue à chauffer pendant 3 heures. Après filtration, on effectue une dévolatilisation de l'huile à 120°C pendant 2 heures.

20

L'huile fonctionnalisée obtenue est réticulée et se présente sous forme solide.

### Exemple 3 :

Dans un tricot de 100 ml, équipé d'un agitateur vertical, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un septum, 175 mg de catalyseur hétérogène broyé contenant 1% de Pt sur un support constitué de TiO<sub>2</sub>, 16,7g de toluène et 2,5 g (20,2 mmol) de 1,2-époxy-4-vinyl- cyclohexane ont été introduits sous argon.

25

Le mélange est chauffé à 90°C. Puis, 15 g de polyorganohydrogénosiloxane de formule (XVII) est coulé sur une durée de 3 heures.

30

En fin de coulée, le taux de transformation est de 91,7%. 2 heures après, le taux est de 96,6% puis atteint 97,4% 20 heures après la coulée.

Le milieu réactionnel est filtré sous pression de  $3,5 \cdot 10^5$  Pa sur filtre Eurofiltrec R3506.

Puis, l'huile obtenue est dévolatilisée à l'aide d'un évaporateur rotatif à 100°C sous un vide de  $2 \cdot 10^2$  Pa.

35

On récupère une huile fonctionnalisée très colorée, de l'ordre de 2430 Haz n et contenant une teneur en platine de 8,1 ppm et la viscosité est de 1460 mPa.s. Le rapport taux d'époxy dosé/taux d'époxy calculé est de 0,91.

5 Exemple 4 :

Dans un tricol de 250 ml, équipé d'un agitateur vertical, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un septum, 3,89 g de composition catalytique hétérogène non broyé de type CAL 101 (100 ppm de Pt dans le milieu) et 16,7 g (0,134 mol, 5% d'excès) de 1,2 époxy-4-vinyl-cyclohexane ont été introduit sous argon. La concentration de platine

10 Le mélange est chauffé à 90°C. Puis on coule sur une durée de 3 heures, 100 g (0,128 mol) de polyorganohydrogénosiloxane de formule (XVIII).

En fin de coulée le taux de transformation en SiH est de 98,6%. 2 heures après la coulée, le taux de transformation est de 100%.

15 La masse réactionnelle est filtrée sur fritté avec une précouche de clarcel. La dévolatilisation est effectuée à l'aide d'un évaporateur rotatif à 100°C sous un vide de  $2 \cdot 10^2$  Pa pendant 2 heures.

On récupère une huile fonctionnalisée parfaitement transparente (coloration de l'ordre de 83 Hazen et pas de turbidité). La viscosité mesurée est de 290 mPa.s et la teneur en platine est de 2,1 ppm. Après 3 mois de stockage (à température ambiante et sous azote), on retrouve une viscosité identique.

20 Le rapport taux d'époxy dosé/taux d'époxy calculé est de 0,96.

Exemple 5 :

25 Dans un tricol de 2 litres, équipé d'un agitateur vertical, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un septum, 4,668 g de composition catalytique hétérogène contenant 2,5% de Pt sur support CECA 2S (100 ppm de Pt), et 166,9 g (1,344 mol, 5% d'excès) de 1,2- époxy- 4-vinyl-cyclohexane ont été introduits sous argon.

Le mélange est chauffé à 90°C. On coule sur une durée de 3 heures, 1 kg (1,28 mol) de polyorganohydrogénosiloxane de formule (XVIII).

30 En fin de coulée le taux de transformation en SiH est de 96,4% et celle ci atteint 97,5%, après 2 heures puis 99,7% après 5 heures.

Après filtration, la dévolatilisation est effectuée à l'aide d'un évaporateur rotatif à 100°C sous un vide de  $2 \cdot 10^2$  Pa.

35 On récupère une huile fonctionnalisée ayant une viscosité de 300 mPa.s. Après 3 mois de stockage (à température ambiante et sous azote), on retrouve une viscosité identique.

La coloration est de 45 Hazen et la teneur en platine est inférieure à 0,16 ppm. Le rapport taux d'époxy dosé/taux d'époxy calculé est de 0,96. Pas de turbidité observée.

**Exemple 6 :**

5 Dans un tricol de 250 ml, équipé d'un agitateur vertical, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un septum, la totalité de la composition catalytique hétérogène lavée, séchée et récupérée de l'exemple 5, 16,7 g (0,1344 mol, 5% d'excès) de 1,2-époxy-4-vinyl cyclohexane ont été introduits sous argon.

10 Le mélange est chauffé à 90°C. On coule sur une durée de 3 heures, 100 g (0,128 mol) de polyorganohydrogénosiloxane de formule (XVIII).

En fin de coulée le taux de transformation en SiH est de 87,0%. 2 heures après la coulée, le taux atteint 94,6%, puis 95% 8 heures après et 96,2% 24 heures après.

15 La masse réactionnelle est filtrée sur fritté avec une précouche de clarcel. La dévolatilisation est effectuée à l'aide d'un évaporateur rotatif à 100°C sous un vide de  $2 \cdot 10^2$  Pa pendant 2 heures.

On récupère une huile fonctionnalisée ayant une viscosité de 270 mpa.s. Après 3 mois de stockage (à température ambiante et sous azote), on retrouve une viscosité identique.

20 La coloration est de 35 Hazen et la teneur en platine est inférieure à 0,15 ppm.

Le rapport taux d'époxy dosé/taux d'époxy calculé est de 0,92.

On n'observe pas de turbidité.

**Exemple 7 :**

25 Dans un tricol de 100 ml, équipé d'un agitateur vertical, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un septum, 0,360 g de composition catalytique hétérogène contenant 2,5% de Pt sur support CECA 2S, et 13,9 g (0,112 mol, 5% d'excès) de 1,2-époxy-4-vinyl-cyclohexane ont été introduits sous argon.

Le mélange est chauffé à 90°C. On coule sur une durée de 3 heures, 90 g (0,107 eq) de polyorganohydrogénosiloxane de formule (XVIII).

30 En fin de coulée le taux de transformation en SiH est de 90,3% et celle ci atteint 99,1% 8 heures après.

A près filtration, la dévolatilisation est effectuée à 120°C sous un vide de  $2 \cdot 10^2$  Pa pendant 2 heures.

35 On récupère une huile fonctionnalisées ayant une viscosité de 320 mPa.s. Après 3 mois de stockage (à température ambiante et sous azote), on retrouve une viscosité identique.

La coloration est de 25 Hazen et la teneur en platine est inférieure à 0.17 ppm.

Le rapport taux d'époxy dosé/taux d'époxy calculé est de 0,96.

Pas de turbidité observée.

5 Exemple 8 :

Dans un tricol de 250 ml, équipé d'un agitateur vertical, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un septum, 0,233 g de composition catalytique hétérogène (5% de Pt sur support constitué de sulfate de baryum) de la société Heraeus (100 ppm de Pt dans le milieu), et 16,7 g (0,1344 mol, 5% d'excès) de 1,2-époxyde 4-vinyl cyclohexane ont été introduits sous argon.

Le mélange est chauffé à 90°C. Puis, on coule sur une durée de 3 heures, 100 g (0,128 mol) de polyorganohydrogénosiloxane de formule (XVIII).

En fin de coulée le taux de transformation en SiH est de 63,3%. 2 heures après la coulée, ce taux atteint 91,4% et 93,8% 5 heures après la coulée. 24 heures après le taux de transformation est de 93,1%.

La dévolatilisation est effectuée à l'aide d'un évaporateur rotatif à 100°C sous une pression de  $2 \cdot 10^2$  Pa pendant 2 heures.

On récupère une huile fonctionnalisée ayant une viscosité de 280 mPa.s. Après 3 mois de stockage (à température ambiante et sous azote), on retrouve une viscosité identique.

La coloration est de 57 Hazen et la teneur en platine est inférieure à 4,5 ppm.

Le rapport taux d'époxy dosé/taux d'époxy calculé est de 0,96.

Pas de turbidité observée.

25 Exemple 9 :

Dans un tube en U équipé d'un thermomètre, on introduit 7,78 g de composition catalytique hétérogène de type CAL 101 non broyée (100 ppm de Pt dans le milieu) et on rince à l'argon.

Dans un tricol de 500 ml relié au tube en U, on introduit 33,4 g de 1,2-époxy- 4-vinyl-cyclohexane (0,2688 mol, 5% d'excès). Le 1,2-époxy- 4-vinyl cyclohexane passe dans le tube en U contenant la composition catalytique (pompe péristaltique avec vitesse = 100 ml/mn) puis retourne dans le ballon.

On chauffe à 90°C le milieu réactionnel. Puis, on coule dans le tricol sur une durée de 3 heures, 200 g de polyorganohydrogénosiloxane de formule (XVIII). Le mélange polyorganohydrogénosiloxane et 1,2-époxyde 4-vinyl cyclohexane est ensuite passé sur la composition catalytique.

En fin de coulée, le taux de transformation des SiH est de 94,8% et 2 heures après celle-ci, le taux atteint 98,4% pour finalement arriver à 100%.

Le milieu réactionnel est filtré sur fritté avec une précouche de clarcel. La dévolatilisation est effectuée à l'aide d'un évaporateur rotatif à 100°C sous un vide de 2 10<sup>2</sup> Pa pendant 2 heures.

On récupère une huile fonctionnalisée ayant une viscosité de 280 mpa.s. Après 3 mois de stockage (à température ambiante et sous azote), on retrouve une viscosité identique.

La coloration est de 114 Hazen et la teneur en platine est de 2,9 ppm.

Le rapport taux d'époxy dosé/taux d'époxy calculé est de 0,97.

Pas de turbidité observée.

La composition catalytique est récupérée et lavée au toluène dès que la réaction est terminée (8h après le début de la coulée), puis elle est séchée avec un courant d'argon.

#### Exemple 10 :

Dans un tube en U équipé d'un thermomètre, on introduit la totalité de la composition catalytique hétérogène de type CAL 101 récupéré de l'exemple 9, lavée et séchée, puis on conditionne l'ensemble sous argon.

Dans un tricol de 500 ml, on charge 33,4 g de 1,2-époxy-4-vinyl-cyclohexane (0,2688 mol, 5% d'excès). Le 1,2-époxy-4-vinyl-cyclohexane est passé sur la composition catalytique contenue dans le tube en U, puis retourne dans le ballon (sous action d'une pompe péristaltique avec vitesse = 100 ml/mn)

On chauffe le milieu réactionnel à 90°C. On coule ensuite sur une durée de 3 heures 200 g de polyorganohydrogénosiloxane de formule (XVIII). Le mélange de polyorganohydrogénosiloxane de formule (XVIII) et de 1,2-époxy-4-vinyl-cyclohexane est ensuite passé sur la composition catalytique (sous action d'une pompe).

En fin de coulée le taux de transformation des SiH est de 92,4%. 2 heures après la fin de cette coulée, le taux de transformation est de 94,1% puis 8 heures après, ce taux atteint 95,4%.

La masse réactionnelle est filtrée sur fritté avec une précouche de clarcel. La dévolatilisation est effectuée à l'aide d'un évaporateur rotatif à 100°C sous une pression de 2 10<sup>2</sup> Pa pendant 2 heures.

On récupère une huile fonctionnalisée ayant une viscosité de 270 mPa.s. Après 3 mois de stockage (à température ambiante et sous azote), on retrouve une viscosité identique.

L'huile silicone modifiée obtenue est transparente; sa coloration est de 83 Hazen et la teneur en platine est de 2,1 ppm.

Le rapport taux d'époxy dosé/taux d'époxy calculé est de 0,92.

Pas de turbidité observée.

5

#### Exemple 11 :

Dans un tétacol de deux litres, équipé d'un agitateur vertical, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une jupe rabattable, 2.045 g de composition catalytique hétérogène contenant 3% de Pt sur support charbon noir séché, de la référence commerciale 7075  
10 d'Engelhard et 13.46 g (0.108 mol, 5% d'excès) de 1,2-époxy-4-vinyl-cyclohexane ont été introduits sous argon.

Le mélange est chauffé à 100°C. On coule sur une durée de deux heures, 600 g (0.103 eq) de polyorganohydrogénosiloxane de formule (XVI) dans laquelle  $X = CH_3$ ,  $a = 225$  et  $b = 2$ .

15 En fin de coulée le taux de transformation en SiH est de 64,5%. Après 23 heures, il est de 83,3%. Après chauffage à 120°C, le taux de transformation en SiH est de 100% après 5 jours.

Après filtration, la dévolatilisation est effectuée à 120°C sous un vide de  $1 \cdot 10^2$  Pa pendant 5 heures.

20 On récupère une huile fonctionnalisée ayant une viscosité de 610 mPa.s. On retrouve cette viscosité après stockage pendant trois mois à température ambiante sous azote.

La coloration est de 30 Hazen et la teneur en platine est inférieure à 0.11 ppm.

On n'observe pas de turbidité.

25

#### Exemple 12 :

Dans un réacteur de 3.5 litres, équipé d'un agitateur vertical, d'un réfrigérant, d'un tube plongeur, d'un thermomètre et d'une jupe rabattable, 2.55 g de composition catalytique hétérogène contenant 2.5% de Pt sur support CECA 2S contenant 52%  
30 massique d'eau, et 2049 g (16.5 mol, 10% d'excès) de 1,2-époxy-4-vinyl-cyclohexane ont été introduits sous argon.

Le mélange est chauffé à 110°C. On coule sur une durée de cinq heures, par le tube plongeur, 1007 g (15 eq) de polyorganohydrogénosiloxane de formule (XVI) dans laquelle  $X = H$ ,  $a = 1$  et  $b = 0$ .

35 En fin de coulée le taux de transformation en SiH est de 99.98%.

Après filtration, la dévolatilisation est effectuée à 120°C sous un vide inférieur à 1 10<sup>2</sup> Pa pendant 10 h.

On récupère une huile fonctionnalisée ayant une viscosité de 51.3 mPa.s. On retrouve cette viscosité après stockage pendant trois mois à température ambiante sous azote.

La coloration est de 30 Hazen et la teneur en platine est inférieure à 0.11 ppm.

On n'observe pas de turbidité (0.2 NTU).

#### Exemple 13 :

10 Dans un tétacol de deux litres, équipé d'un agitateur vertical, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une jupe rabattable, 3.74 g de composition catalytique hétérogène contenant 2.5% de Pt sur support CECA 2S séché et 433.85 g (3.8 mol, 5% d'excès) d'allylglycidylether ont été introduits sous argon.

15 Le mélange est chauffé à 130°C. On coule sur une durée de cinq heures, 500 g (3.62 eq) de polyorganohydrogénosiloxane de formule (XVI) dans laquelle X = H, a = 9 et b = 4.5.

En fin de coulée le taux de transformation en SiH est de 92.7%. Après 10 heures, il est de 99.8%.

20 Après filtration, la dévolatilisation est effectuée à 120°C sous un vide de 1 10<sup>2</sup> Pa pendant 5 heures.

On récupère une huile fonctionnalisée ayant une viscosité de 62 mPa.s. On retrouve cette viscosité après stockage pendant trois mois à température ambiante sous azote.

La coloration est de 25 Hazen et la teneur en platine est inférieure à 0.18 ppm.

25 On n'observe pas de turbidité.

#### Exemple 14 :

30 Dans un tétacol de 100 ml, équipé d'un agitateur vertical, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une jupe rabattable, 3.06 g de composition catalytique hétérogène contenant 3% de Pt sur support charbon noir séché, de référence 7075 de la société Engelhard, 20 g de p-Xylène et 6.74 g (41 mmol, 10% d'excès) de l'anhydride nadique ont été introduits sous argon.

35 Le mélange est chauffé à 120°C. On coule sur une durée de deux heures, 10 g (37.3 meq) de polyorganohydrogénosiloxane de formule (XVI) dans laquelle X = CH<sub>3</sub>, a = 9.1, et b = 4.



Après 24 heures, le taux de transformation est de 41,7%, puis de 92,4% après 72 heures, de 98,9% après 96 heures et de 99,7% après 120 heures.

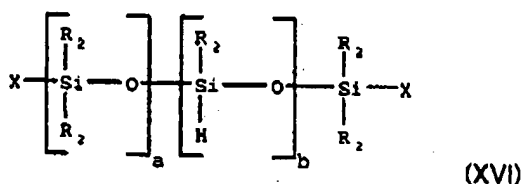
Après filtration, la dévolatilisation est effectuée, après une montée en température pendant deux heures, à 120°C sous un vide de  $1 \cdot 10^2$  Pa pendant 5 heures.

5 On récupère une huile fonctionnalisée incolore.

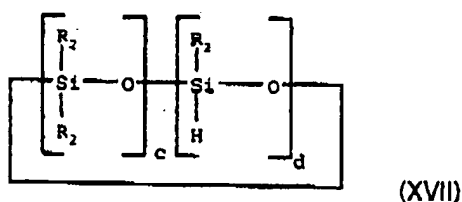
**REVENDICATIONS**

1. Procédé de préparation d'huile silicone fonctionnalisée, non turbide et de viscosité stable, par hydrosilylation d'un polyorganohydrogénosiloxane avec des synthons, caractérisé en ce que :

- (1) les synthons hydrosilylés avec le polyorganohydrogénosiloxane sont différents ou identiques, contenant au moins un cycle hydrocarboné dans lequel est inclus au moins un atome d'oxygène,
- (2) ladite réaction d'hydrosilylation est effectuée en présence d'une composition catalytique hétérogène comprenant un métal choisi parmi le groupe constitué de cobalt, rhodium, ruthénium, platine et nickel déposé sur un support inerte, ledit support inerte étant sélectionné parmi le groupe constitué de noir de carbone, charbon, alumine, silicate et oxyde de baryum; et
- (3) le polyorganohydrogénosiloxane est linéaire ou cyclique et de formules moyennes :



et/ou



- dans lesquelles :

- les symboles  $\text{R}_2$  sont identiques ou différents et correspondent à un radical hydrocarboné monovalent choisi parmi le radical phényle et les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 1 à 3 atomes de carbone;
- les symboles  $\text{X}$  sont identiques ou différents et correspondent à un radical monovalent choisi parmi  $\text{R}_2$ , un atome d'hydrogène, un radical méthoxy, et un radical éthoxy;
- $a$  et  $b$  sont des nombres entiers ou fractionnaires, tels que :  
-  $0 < a \leq 200$ , de préférence  $0 < a \leq 99$ ,

- $0 \leq b \leq 200$ , de préférence  $1 < b \leq 100$ ,
- et au moins un des deux X correspondant au radical hydrogène si  $b = 0$ ,
- $5 < a+b \leq 200$ , de préférence  $10 < a+b \leq 100$

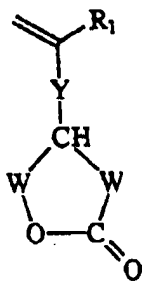
• c et d sont des nombres entiers ou fractionnaires, tels que :

- 5
- $0 < c < 5$ , de préférence  $0 < c < 3$ ,
  - $1 < d < 10$ , de préférence  $1 < d < 5$ ,
  - $3 < a+b < 10$ , de préférence  $3 < a+b < 5$ ,

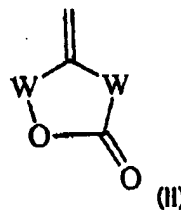
10 2. Procédé de préparation selon la revendication 1, caractérisé en ce que les huiles fonctionnalisées obtenues sont incolores et préparées en présence d'une composition catalytique selon la revendication 1 dont le support inerte est le noir de carbone.

15 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les synthons contiennent au moins un cycle hydrocarboné dans lequel est inclus un atome d'oxygène, les synthons ayant pour formule :

• (1)



(I) et/ou



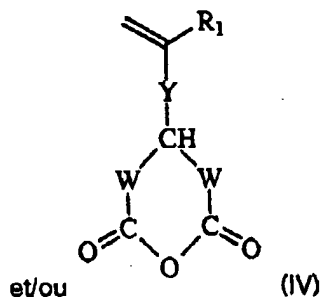
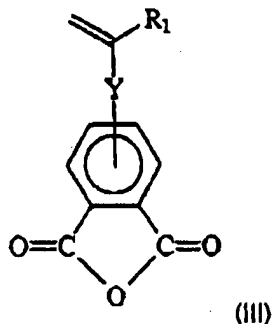
(II)

dans lesquelles :

- 20
- les symboles W sont identiques ou différents et correspondent à un radical hydrocarboné divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un des symboles W pouvant être une valence libre;
- 25
- le symbole Y correspond à une valence libre ou un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone et pouvant contenir un hétéroatome, de préférence un atome d'oxygène;
  - le symbole R<sub>1</sub> correspond à un atome d'hydrogène ou radical hydrocarboné monovalent choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ou

ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone, et de préférence, un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;

▪ (2)

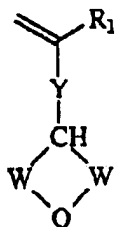


5

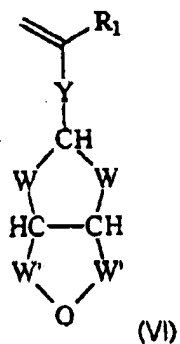
dans lesquelles :

- les symboles W sont identiques ou différents et correspondent à un radical hydrocarboné divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un des symboles W pouvant être une valence libre;
- 10 ▪ le symbole Y correspond à une valence libre ou un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone et pouvant contenir un hétéroatome, de préférence un atome d'oxygène;
- 15 ▪ le symbole R<sub>1</sub> correspond à un atome d'hydrogène ou radical hydrocarboné monovalent choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone, et de préférence, un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;

▪ (3)



et/ou

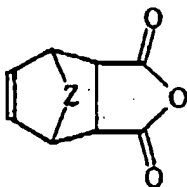


20

dans lesquelles :

- les symboles W sont identiques ou différents et correspondent à un radical hydrocarboné divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone et pouvant contenir au moins une fonction hydroxyle; un des symboles W pouvant être une valence libre pour (V) et les deux symboles W peuvent être simultanément une valence libre pour (VI);
- les symboles W' sont identiques ou différents et correspondent à un radical hydrocarboné divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone; au moins un des symboles W' pouvant être une valence libre;
- le symbole Y correspond à une valence libre ou un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone et pouvant contenir un hétéroatome, de préférence un atome d'oxygène;
- le symbole R<sub>1</sub> correspond à un atome d'hydrogène ou radical hydrocarboné monovalent choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone, et de préférence, un atome d'hydrogène ou un radical méthyle; et

• (4)



(VII)

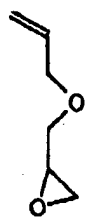
dans laquelle :

- les symboles W sont identiques ou différents et correspondent à une valence libre et un radical hydrocarboné divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 2 atomes de carbone;
- le symbole Z correspond à un radical divalent choisi parmi un atome de carbone ou un hétéroatome.

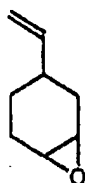
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le cycle hydrocarboné des synthons comporte au plus 8 atomes dans ledit cycle.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 ou 4, caractérisé en ce que les synthons contiennent un cycle hydrocarboné dans lequel est inclus un atome d'oxygène.

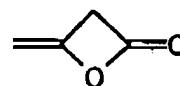
- 5 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3, 4 ou 5, caractérisé en ce que le synthon a pour formule :



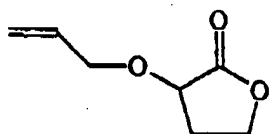
(VIII),



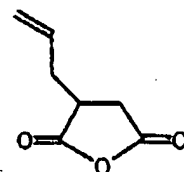
(IX),



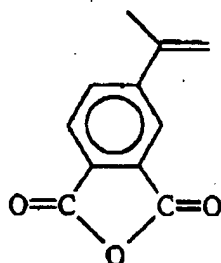
(X),



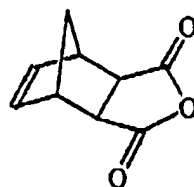
(XI),



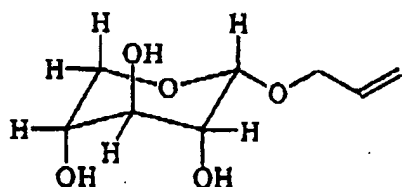
(XII),



(XIII),



(XIV) et



(XV),

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, caractérisé en ce que les synthons réagissant avec le polyorganohydrogénosiloxane sont des synthons identiques.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le rapport molaire polyorganohydrogénosiloxane/synthons est compris entre 0,01 et 100, de préférence entre 0,1 et 10.
- 5 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la quantité de métal est comprise entre 0,1% et 5% par rapport au poids du support inerte.
- 10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la quantité de métal de la composition catalytique est comprise entre 1 et 1000 ppm par rapport au poids du polyorganohydrogénosiloxane.
- 15 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le métal de la composition catalytique est le platine.
- 20 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polyorganohydrogénosiloxane et le synthon passent sur ou à travers un lit fixe de la composition catalytique.
- 25 13. Huile silicone comportant des synthons contenant un cycle hydrocarboné dans lequel est inclus un atome d'oxygène, susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.
- 30 14. Huile silicone comportant des synthons contenant au moins un époxyde, susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.
15. Huile silicone comportant des synthons de formule (IX), susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.
16. Utilisation des huiles silicones selon l'une quelconque des revendications 13, 14 ou 15 dans la préparation de produits anti-adhérents pour papier, verre, plastique et/ou métal.
- 35 17. Utilisation des huiles silicones selon l'une quelconque des revendications 13, 14 ou 15 dans la préparation de vernis, encres, et/ou revêtements.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :
- (a) une quantité de 5 à 5000 ppm, de préférence de 10 à 100 ppm, de composition catalytique hétérogène par rapport à la masse totale des réactifs est introduite sous gaz inerte dans le milieu réactionnel;
  - (b) le synthon est introduit dans le milieu réactionnel;
  - (c) ledit milieu est chauffé à une température comprise entre 25°C et 200°C, et de préférence entre 50°C et 160°C;
  - (d) le polyorganohydrogénosiloxane est ensuite introduite sur une durée comprise 0 et 24 heures, de préférence entre 2,5 et 5 heures; le rapport molaire synthon/polyorganohydrogénosiloxane étant compris entre 1 et 1,10;
  - (e) la masse réactionnelle est ensuite filtrée afin de séparer la composition catalytique hétérogène et l'huile silicone fonctionnalisée, et
  - (f) l'huile silicone fonctionnalisée est finalement dévolatilisée.
19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le polyorganohydrogénosiloxane et le synthon réagissent dans le milieu réactionnel en l'absence de solvant.
20. Utilisation d'une composition catalytique hétérogène supportée pour la préparation d'huiles silicones fonctionnalisées, stables et non turbides, caractérisée en ce que la composition catalytique hétérogène comprend un métal choisi parmi le groupe constitué de cobalt, rhodium, ruthénium, platine et nickel déposé sur un support inerte, ledit support inerte étant sélectionné parmi le groupe constitué de noir de carbone, charbon, alumine, silicate et oxyde de baryum, et de préférence le noir de carbone.
21. Utilisation selon la revendication 20 pour la préparation d'huiles silicones fonctionnalisées, stables, non colorées et non turbides, caractérisée en ce que le support inerte de la composition catalytique hétérogène est le noir de carbone.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 97/01055

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C08G77/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 468 305 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 29 January 1992 see claims 1,7 see page 9, line 11	1,2,6,7
X	EP 0 632 099 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 4 January 1995 see claims 1,9 see page 3, line 9 - line 11 see page 3, line 41 - line 45	1,2
A	WO 96 16126 A (RHONE POULENC CHIMIE ; JOST PHILIPPE (FR); PEIGNIER MICHEL (FR); PR) 30 May 1996 see claims 1-18 see page 12, line 18 - line 20 see page 16; example 4	1

-/-

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 October 1997

Date of mailing of the international search report

24.10.1997

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5518 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 97/01055

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 533 170 A (DOW CORNING) 24 March 1993 see claim 1 see page 3, line 43 see page 4, line 15 see page 4, line 45 - line 48 ---	1,2
A	US 3 198 766 A (SIEGFRIED NITZSCHE) 3 August 1965 see claim 1 see column 3, line 32 - line 40 -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/01055

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0468305 A	29-01-92	DE 4023556 A	30-01-92
		DE 59104664 D	30-03-95
		US 5187251 A	16-02-93
EP 0632099 A	04-01-95	JP 7018078 A	20-01-95
		US 5468827 A	21-11-95
		US 5486588 A	23-01-96
WO 9616126 A	30-05-96	FR 2727119 A	24-05-96
		AU 4180696 A	17-06-96
		EP 0792323 A	03-09-97
		NO 972249 A	17-07-97
		ZA 9509786 A	29-05-96
EP 0533170 A	24-03-93	DE 69220309 D	17-07-97
		JP 5213972 A	24-08-93
		US 5359111 A	25-10-94
US 3198766 A	03-08-65	NONE	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem: Internationale No

PCT/FR 97/01055

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C08G77/38

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où des documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 468 305 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 29 janvier 1992 voir revendications 1,7 voir page 9, ligne 11 ---	1,2,6,7
X	EP 0 632 099 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 4 janvier 1995 voir revendications 1,9 voir page 3, ligne 9 - ligne 11 voir page 3, ligne 41 - ligne 45 ---	1,2
A	WO 96 16126 A (RHONE POULENC CHIMIE ; JOST PHILIPPE (FR); PEIGNIER MICHEL (FR); PR) 30 mai 1996 voir revendications 1-18 voir page 12, ligne 18 - ligne 20 voir page 16; exemple 4 ---	1

-/--

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "C" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou à des autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

1 octobre 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24.10.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Depijper, R

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No  
PCT/FR 97/01055

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 533 170 A (DOW CORNING) 24 mars 1993 voir revendication 1 voir page 3, ligne 43 voir page 4, ligne 15 voir page 4, ligne 45 - ligne 48 ---	1,2
A	US 3 198 766 A (SIEGFRIED NITZSCHE) 3 août 1965 voir revendication 1 voir colonne 3, ligne 32 - ligne 40 -----	1

Formulaire PCT/ISA/210 (suite de la deuxième feuille) (juillet 1992)

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Denomination internationale No

PCT/FR 97/01055

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0468305 A	29-01-92	DE 4023556 A	30-01-92
		DE 59104664 D	30-03-95
		US 5187251 A	16-02-93
-----			
EP 0632099 A	04-01-95	JP 7018078 A	20-01-95
		US 5468827 A	21-11-95
		US 5486588 A	23-01-96
-----			
WO 9616126 A	30-05-96	FR 2727119 A	24-05-96
		AU 4180696 A	17-06-96
		EP 0792323 A	03-09-97
		NO 972249 A	17-07-97
		ZA 9509786 A	29-05-96
-----			
EP 0533170 A	24-03-93	DE 69220309 D	17-07-97
		JP 5213972 A	24-08-93
		US 5359111 A	25-10-94
-----			
US 3198766 A	03-08-65	AUCUN	
-----			

**Translation****PATENT COOPERATION TREATY****PCT****INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference <b>R 96068</b>	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. <b>PCT/FR97/01055</b>	International filing date (day/month/year) <b>12 June 1997 (12.06.1997)</b>	Priority date (day/month/year) <b>12 June 1996 (12.06.1996)</b>
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC <b>C08G 77/38</b>		
Applicant <b>RHODIA CHIMIE</b>		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☒ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand <b>23 December 1997 (23.12.1997)</b>	Date of completion of this report <b>17 July 1998 (17.07.1998)</b>
Name and mailing address of the IPEA/EP European Patent Office D-80298 Munich, Germany Facsimile No. 49-89-2399-4465	Authorized officer  Telephone No. 49-89-2399-0

Form PCT/IPEA/409 (cover sheet) (January 1994)

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR97/01055

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description. pages 1-20, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims, Nos. 1-21, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

## 2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description. pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

## 4. Additional observations, if necessary:



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 97/01055

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims		YES
	Claims	1, 13, 14	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	2-12, 15-21	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-21	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

Reference is made to the following document, which is considered the closest prior art cited in the international search report:

D1 = EP-A-0 468 305.

Document D1 discloses (see claim 7 and page 9, line 11) a method for hydrosilylating a polyorganohydrogenosiloxane of a formula which corresponds to the present formula XVI, with a compound having one or more epoxidised groups and a double bond. Furthermore, the reaction is conducted in the presence of a catalytic composition containing platinum and carbon.

Hence, the subject matter of claims 1, 13 and 14 is not novel.

As none of the examples shows an unexpected effect with respect to a novel feature of the application, it is presently impossible to determine which part of the application might serve as a basis for a new claim.

Hence, the requirements of PCT Article 33(2) and (3) are not met.

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.

PCT/FR 97/01055

**VII. Certain defects in the international application**

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

Contrary to the requirements of PCT Rule 5.1(a)(ii), the description does not indicate the relevant prior art disclosed in document D1 and does not cite this document.

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 97/01055

## VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

- (i) Owing to the expression "preferably" used in the claims, the latter lack conciseness. This expression does not have a limiting effect on the scope of the claim, and the feature which follows it must be considered optional.
- (ii) The paragraph on page 24, lines 23-25 is redundant, since formula VII does not contain the symbol "W".
- (iii) The definition of the symbol "Z" on page 24, line 26 is incorrect, since Z cannot be a carbon atom.

## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT 1998

INFORMATIONS RELATIVES AUX  
OFFICES ELUS QUI ONT RECU  
NOTIFICATION DE LEUR ELECTION

(règle 61.3 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

FABRE, Madeleine-Franc  
Rhône-Poulenc Chimie  
Direction de la Propriété  
Industrielle  
25, quai Paul Doumer  
F-92408 Courbevoie Cedex  
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 19 janvier 1998 (19.01.98)		INFORMATION IMPORTANTE	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 96068			
Demande internationale no PCT/FR97/01055	Date du dépôt international (jour/mois/année) 12 juin 1997 (12.06.97)	Date de priorité (jour/mois/année) 12 juin 1996 (12.06.96)	
Déposant RHONE-POULENC CHIMIE etc			
<p>1. Le déposant est informé que le Bureau international a, conformément à l'article 31.7), notifié à chacun des offices suivants son élection:</p> <p>AP : GH,KE,LS,MW,SD,SZ,UG,ZW EP : AT,BE,CH,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE National : AU,BG,BR,CA,CN,CZ,IL,JP,KP,KR,MN,NO,NZ,PL,RO,SK,US,VN</p> <p>2. Les offices suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle ils sont notifiés de leur élection; la notification de leur élection leur sera envoyée par le Bureau international seulement à leur demande:</p> <p>EA : AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM OA : BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,ML,MR,NE,SN,TD,TG National : AL,BA,BB,CU,EE,GE,HU,IS,LC,LK,LR,LT,LV,MG,MK,MX,SG,SI,TR,TT,UA, UZ,YU</p> <p>3. Il est rappelé au déposant qu'il doit aborder la "phase nationale" auprès de chacun des offices mentionnés ci-dessus avant l'expiration d'un délai de 30 mois à compter de la date de priorité. Pour ce faire, il doit payer la ou les taxes nationales et remettre, si elle est prescrite, une traduction de la demande internationale (article 39.1)a) ainsi que, le cas échéant, une traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international (article 36.3)b) et règle 74.1).</p> <p>Certains offices ont fixé des délais supérieurs au délai mentionné ci-dessus. Pour des renseignements détaillés au sujet des délais applicables et des actes à accomplir à l'ouverture de la phase nationale auprès d'un office donné, voir le volume II du Guide du déposant du PCT.</p> <p>L'ouverture de la phase régionale européenne est différée jusqu'à l'expiration d'un délai de 31 mois à compter de la date de priorité pour la totalité des Etats désignés aux fins de l'obtention d'un brevet européen.</p>			
Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur (41-22) 740.14.35		Fonctionnaire autorisé: Ann Bardini no de téléphone (41-22) 338.83.38	

## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

26 DEC 1997

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

AVIS INFORMANT LE DEPOSANT DE LA  
COMMUNICATION DE LA DEMANDE  
INTERNATIONALE AUX OFFICES DESIGNES

(règle 47.1.c), première phrase, du PCT)

Destinataire:

FABRE, Madeleine-France  
Rhône-Poulenc Chimie  
Direction de la Propriété  
Industrielle  
25, quai Paul Doumer  
F-92408 Courbevoie Cedex  
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année)

18 décembre 1997 (18.12.97)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire

R 96058

## AVIS IMPORTANT

Demande internationale no

PCT/FR97/01055

Date du dépôt international (jour/mois/année)

12 juin 1997 (12.06.97)

Date de priorité (jour/mois/année)

12 juin 1996 (12.06.96)

Déposant

RHONE-POULENC CHIMIE etc

1. Il est notifié par la présente qu'à la date indiquée ci-dessus comme date d'expédition de cet avis, le Bureau international a communiqué, comme le prévoit l'article 20, la demande internationale aux offices désignés suivants:

AU,BR,CA,CN,EP,IL,JP,KP,KR,NO,PL,SK,US

Conformément à la règle 47.1.c), troisième phrase, ces offices acceptent le présent avis comme preuve déterminante du fait que la communication de la demande internationale a bien eu lieu à la date d'expédition indiquée plus haut, et le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale à l'office ou aux offices désignés.

2. Les offices désignés suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle cette communication doit être effectuée à cette date:

AL,AP,BA,BB,BG,CU,CZ,EA,EE,GE,HU,IS,LC,LK,LR,LT,LV,MG,MK,MN,MX,NZ,OA,RO,SG,SI,TR,TT,UA,UZ,VN,YU

La communication sera effectuée seulement sur demande de ces offices. De plus, le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale aux offices en question (règle 49.1a-bis)).

3. Le présent avis est accompagné d'une copie de la demande internationale publiée par le Bureau international le

18 décembre 1997 (18.12.97) sous le numéro WO 97/47677

## RAPPEL CONCERNANT LE CHAPITRE II (article 31.2)a) et règle 54.2)

Si le déposant souhaite reporter l'ouverture de la phase nationale jusqu'à 30 mois (ou plus pour ce qui concerne certains offices) à compter de la date de priorité, la demande d'examen préliminaire international doit être présentée à l'administration compétente chargée de l'examen préliminaire international avant l'expiration d'un délai de 18 mois à compter de la date de priorité.

Il appartient exclusivement au déposant de veiller au respect du délai de 18 mois.

Il est à noter que seul un déposant qui est ressortissant d'un Etat contractant du PCT lié par le chapitre II ou qui y a son domicile peut présenter une demande d'examen préliminaire international.

## RAPPEL CONCERNANT L'OUVERTURE DE LA PHASE NATIONALE (article 22 ou 39.1))

Si le déposant souhaite que la demande internationale procède en phase nationale, il doit, dans le délai de 20 mois ou de 30 mois, ou plus pour ce qui concerne certains offices, accomplir les actes mentionnés dans ces dispositions auprès de chaque office désigné ou élu.

Pour d'autres informations importantes concernant les délais et les actes à accomplir pour l'ouverture de la phase nationale, voir l'annexe du formulaire PCT/IB/301 (Notification de la réception de l'exemplaire original) et le volume II du Guide du déposant du PCT.

Bureau international de l'OMPI  
34, chemin des Colombettes  
1211 Genève 20, Suisse

Fonctionnaire autorisé

J. Zahra

no de télécopieur (41-22) 740.14.35

no de téléphone (41-22) 338.83.38

Formulaire PCT/IB/308 (juillet 1996)

1806831

12

WO 97/47677  
PCT/FR97/01055

## Suite du formulaire PCT/IB/308

AVIS INFORMANT LE DEPOSANT DE LA COMMUNICATION DE  
LA DEMANDE INTERNATIONALE AUX OFFICES DESIGNES

Date d'expédition (jour/mois/année) 18 décembre 1997 (18.12.97)	AVIS IMPORTANT
Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 96068	Demande internationale no PCT/FR97/01055
<p>Il est notifié au déposant que, au moment de l'établissement du présent avis, le délai fixé à la règle 48.1 pour le dépôt de modifications selon l'article 19 n'était pas encore expiré et que le Bureau international n'avait pas reçu de modifications ni de déclaration l'informant que le déposant ne souhaitait pas présenter de modifications.</p>	

# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

## PCT

REC'D 21 JUL 1998

### RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

PCT

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 96068	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR97/01055	Date du dépôt international (jour/mois/année) 12/06/1997	Date de priorité (jour/mois/année) 12/06/1996
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C08G77/38		
Déposant RHONE-POULENC CHIMIE et al. ] RHODIA CHIMIE		

- Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
- Ce RAPPORT comprend 5 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
  - ☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent feuilles.

- Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☒ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☒ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 23/12/1997	Date d'achèvement du présent rapport 17.07.98
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international  Office européen des brevets D-80298 Munich Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d Fax: (+49-89) 2399-4465	Fonctionnaire autorisé  Heslop, P  N° de téléphone (+49-89) 2399-8676



**RAPPORT D'EXAMEN  
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR97/01055

**I. Bas du rapport**

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications.*) :

**Description, pages:**

1-20                      version initiale

**Revendications, N°:**

1-21                      version initiale

2. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description,      pages :  
☐ des revendications,    n°s :  
☐ des dessins,            feuilles :

3. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

4. Observations complémentaires, le cas échéant :

**V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

**1. Déclaration**

Nouveauté	Oui : Revendications	
	Non : Revendications	1,13,14
Activité inventive	Oui : Revendications	
	Non : Revendications	2-12,15-21
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications	1-21
	Non : Revendications	



**RAPPORT D'EXAMEN  
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR97/01055

---

**2. Citations et explications**

**voir feuille séparée**

**VII. Irrégularités dans la demande internationale**

Les irrégularités suivantes, concernant la forme ou le contenu de la demande internationale, ont été constatées :

**voir feuille séparée**

**VIII. Observations relatives à la demande internationale**

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :

**voir feuille séparée**

Continuation du paragraphe V

Il est fait référence au document suivant, qui est considéré comme représentant l'art antérieur le plus proche cité dans le rapport de recherche internationale:

D1 = EP-A-0 468 305.

Le document D1 divulgue (voir revendication 7 et page 9, ligne 11) un procédé d'hydrosilylation d'un polyorganohydrogénosiloxane, dont la formule correspond à la présente formule XVI, avec un composé présentant au moins un groupement époxydé et une liaison double. En outre, on fait la réaction en présence d'une composition catalytique comprenant du platine et du charbon.

Donc l'objet des revendications 1, 13 et 14 n'est pas nouveau.

Puisque aucun des exemples ne montre un effet surprenant en relation avec une caractéristique nouvelle de la demande, il n'est actuellement pas possible de savoir quelle partie de la demande pourrait servir de base à une nouvelle revendication.

Par conséquent, les exigences des articles 33(2) et 33(3) PCT ne sont pas remplies.

Continuation du paragraphe VII

Contrairement à ce qu'exige la règle 5.1 a) ii) PCT, la description n'indique pas l'état de la technique antérieur pertinent exposé dans le document D1 et ne cite pas ce document.

Continuation du paragraphe VIII

- (i) L'expression "de préférence" dans les revendications rendent ces revendications pas concises. En effet, elle n'a pas d'effet limitatif sur la portée de la revendication et la caractéristique qui suit une telle expression doit être considérée comme facultative.
- (ii) Le paragraphe à la page 24, lignes 23-25 est redondant, parce que la formule VII

ne contient pas de symbole "W".

- (iii) La définition du symbole "Z" à la page 24, ligne 26 n'est pas correcte, puisque Z ne peut pas être un atome de carbone.

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference R 96068	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR97/01055	International filing date (day/month/year) 12 June 1997 (12.06.1997)	Priority date (day/month/year) 12 June 1996 (12.06.1996)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08G 77/38		
Applicant RHODIA CHIMIE		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.  <input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).  These annexes consist of a total of _____ sheets.
3. This report contains indications relating to the following items:  I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input checked="" type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 23 December 1997 (23.12.1997)	Date of completion of this report 17 July 1998 (17.07.1998)
Name and mailing address of the IPEA/EP European Patent Office D-80298 Munich, Germany Facsimile No. 49-89-2399-4465	Authorized officer  Telephone No. 49-89-2399-0

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR97/01055

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-20, as originally filed,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims, Nos. 1-21, as originally filed,  
 Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 97/01055

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims		YES
	Claims	1, 13, 14	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	2-12, 15-21	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-21	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

Reference is made to the following document, which is considered the closest prior art cited in the international search report:

D1 = EP-A-0 468 305.

Document D1 discloses (see claim 7 and page 9, line 11) a method for hydrosilylating a polyorganohydrogenosiloxane of a formula which corresponds to the present formula XVI, with a compound having one or more epoxidised groups and a double bond. Furthermore, the reaction is conducted in the presence of a catalytic composition containing platinum and carbon.

Hence, the subject matter of claims 1, 13 and 14 is not novel.

As none of the examples shows an unexpected effect with respect to a novel feature of the application, it is presently impossible to determine which part of the application might serve as a basis for a new claim.

Hence, the requirements of PCT Article 33(2) and (3) are not met.

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

Intern. application No.  
PCT/FR 97/01055

## VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

Contrary to the requirements of PCT Rule 5.1(a)(ii), the description does not indicate the relevant prior art disclosed in document D1 and does not cite this document.

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

Intern application No.  
PCT/FR 97/01055

## VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

- (i) Owing to the expression "preferably" used in the claims, the latter lack conciseness. This expression does not have a limiting effect on the scope of the claim, and the feature which follows it must be considered optional.
- (ii) The paragraph on page 24, lines 23-25 is redundant, since formula VII does not contain the symbol "W".
- (iii) The definition of the symbol "Z" on page 24, line 26 is incorrect, since Z cannot be a carbon atom.



# PCT

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et articles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire <b>R 96068</b>	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° <b>PCT/FR 97/01055</b>	Date du dépôt international (jour/mois/année) <b>12/06/1997</b>	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) <b>12/06/1996</b>
Déposant <b>RHONE-POULENC CHIMIE et al.</b>		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).
2. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).
3. ☐ La demande internationale contient la divulgation d'un listage de séquence de nucléotides ou d'acides aminés et la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage de séquence
  - ☐ déposé avec la demande internationale
  - ☐ fourni par le déposant séparément de la demande internationale
    - ☐ sans être accompagnée d'une déclaration selon laquelle il n'inclut pas d'éléments allant au-delà de la divulgation faite dans la demande internationale telle qu'elle a été déposée.
  - ☐ transcrit par l'administration
4. En ce qui concerne le titre, ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.  
☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:
5. En ce qui concerne l'abrégé,
  - ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
  - ☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.
6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la suivante:  
 Figure n° ---
  - ☐ suggérée par le déposant.
  - ☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.
  - ☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☐ Aucune des figures n'est à publier.

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR 97/01055

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C08G77/38

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 468 305 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 29 janvier 1992 voir revendications 1,7 voir page 9, ligne 11 ---	1,2,6,7
X	EP 0 632 099 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 4 janvier 1995 voir revendications 1,9 voir page 3, ligne 9 - ligne 11 voir page 3, ligne 41 - ligne 45 ---	1,2
A	WO 96 16126 A (RHONE POULENC CHIMIE ; JOST PHILIPPE (FR); PEIGNIER MICHEL (FR); PR) 30 mai 1996 voir revendications 1-18 voir page 12, ligne 18 - ligne 20 voir page 16; exemple 4 --- -/-	1

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

1 octobre 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24.10.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Depijper, R

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 533 170 A (DOW CORNING) 24 mars 1993 voir revendication 1 voir page 3, ligne 43 voir page 4, ligne 15 voir page 4, ligne 45 - ligne 48 ---	1,2
A	US 3 198 766 A (SIEGFRIED NITZSCHE) 3 août 1965 voir revendication 1 voir colonne 3, ligne 32 - ligne 40 -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 97/01055

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0468305 A	29-01-92	DE 4023556 A DE 59104664 D US 5187251 A	30-01-92 30-03-95 16-02-93
EP 0632099 A	04-01-95	JP 7018078 A US 5468827 A US 5486588 A	20-01-95 21-11-95 23-01-96
WO 9616126 A	30-05-96	FR 2727119 A AU 4180696 A EP 0792323 A NO 972249 A ZA 9509786 A	24-05-96 17-06-96 03-09-97 17-07-97 29-05-96
EP 0533170 A	24-03-93	DE 69220309 D JP 5213972 A US 5359111 A	17-07-97 24-08-93 25-10-94
US 3198766 A	03-08-65	NONE	

4313988